

⑫ 公開特許公報(A) 平4-21514

⑤ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 平成4年(1992)1月24日

C 01 B 33/18

E

6971-4G

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 オパール状物質の製造方法

⑰ 特 願 平2-125586

⑱ 出 願 平2(1990)5月17日

⑲ 発 明 者 柳 澤 和 道 高知県高知市中万万256-4

⑳ 出 願 人 日東化学工業株式会社 東京都千代田区丸の内1丁目5番1号

明 細 書

1. 発明の名称

オパール状物質の製造方法

2. 特許請求の範囲

シリカ粒子を加圧・加熱してオパール状物質を製造するにあたり、密閉された空間部において水の存在下で、非晶質の球状シリカ粒子を予め一軸加圧し、ついで加圧状態を保ったまま加熱することを特徴とするオパール状物質の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、オパール状物質の製造方法に関し、詳しくは、密閉された空間部において水の存在下で、非晶質の球状シリカ粒子を予め一軸加圧し、ついで加圧状態を保ったまま加熱することによって、オパール状物質を製造する方法に関する。

(従来技術)

オパール状物質の製造方法としては従来、シリカ粒子を一軸加圧しながら焼結する方法が試みら

れた。

その後、珪酸エステルをアンモニア性アルコール中において加水分解せしめ、1 μ m以下の粒径を有する実質的に粒径のそろった無定形のシリカ球の沈澱物を製造し、ついで該沈澱物を分離し、乾燥し、該乾燥物を圧力媒体中に封じ込め、該圧力媒体中の液化温度以上に加熱して、50 kg/cm以上の外圧を加えて、80℃以上に加熱して、該無定形シリカ球を結合せしめ合うことによって一体となす方法が提案されている(特開昭52-138094号公報)。

なお、フランスのギルソン社が人工オパールを市販しているが、製造方法については全く公開されていない。

(発明が解決しようとする課題)

しかしながら、前記の一軸加圧焼結法では、焼結体内部の応力分布が均一とならず、発生するブリ応力に起因する内部歪が亀裂発生の誘因となる問題点を有する。

また、前記の特開昭52-138094号公報記載の方

法は、原料シリカを圧力媒体中に予め封じ込める工程を必要とすることから操作が煩雑になり、作業工程が増加するという問題点がある。また、圧力媒体と原料シリカとの間に化学反応または浸透等の相互作用が起きることを防ぐために、適当な包装物を用いて原料シリカを包まなくてはならないという問題点もある。

本発明の目的は、前記の各方法における問題点を解決し、簡便な操作で工業的に有利に実施できるオパール状物質の製造方法を提供することにある。

〔課題を解決するための手段〕

本発明者は、オパール状物質の製造方法について鋭意研究を重ねた結果、非晶質の球状シリカ粒子を加圧しながら高温高圧下の水の作用を利用してシリカ粒子を固化させること（以下、水熱ホットプレス法という）によって、高品位のオパール状物質を有利に製造し得ることを見だし、この知見に基づいて本発明を完成した。

本発明の方法において、シリカ粒子の加圧は粒

子の緻密化を促進し、高温高圧下の水はシリカ粒子相互の接合を助ける作用をしているものと考えられる。シリカ粒子を加圧しない場合や水が存在しない場合には、強固な固化体を得ることはできない。

本発明は、「シリカ粒子を加圧・加熱してオパール状物質を製造するにあたり、密閉された空間部において水の存在下で、非晶質の球状シリカ粒子を予め一軸加圧し、ついで加圧状態を保ったまま加熱することの特徴とするオパール状物質の製造方法」を要旨とする。

非晶質の球状シリカ粒子は、珪酸エステルの加水分解やアルカリ珪酸塩の酸による中和によって得ることができる。

本発明の方法で用いられる球状シリカ粒子は、必ずしも真球状であることを要しないが、オパール特有の光沢を発生させるために実質的にはほぼ球状で、粒子径が $0.1 \sim 0.5 \mu\text{m}$ の範囲、好ましくは $0.2 \sim 0.4 \mu\text{m}$ の範囲内であり、更にできるだけ均一であることがよい。

本発明の方法で用いられる珪酸エステルは、次の一般式： $(\text{RO})_n\text{Si}$ （式中、Rは炭素原子数が $1 \sim 8$ 、好ましくは $1 \sim 4$ の範囲の同種または異種の1価の炭化水素基を表す。）で示される。

具体的には、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシラン、メトキシトリエトキシシラン、ジメトキシジエトキシシラン、トリメトキシエトキシシランなどを挙げるができる。

珪酸エステルの加水分解は、公知の方法によって塩酸などの酸性触媒またはアンモニアなどの塩基性触媒の存在下で行うことができる。

加水分解を行う際の反応媒体としては、有機媒体、水と有機溶媒との混合溶液などを用いることができる。有機媒体としては、炭素原子数 $1 \sim 8$ のアルコール、好ましくはメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールが用いられる。

珪酸エステルの加水分解やアルカリ珪酸塩の酸による中和によって生成した球状単分散シリカ粒子を反応系から分離するには、遠心分離、濾過、

自然沈降などの方法で行うことができる。この分離操作の際に、得られたシリカ粒子を $\text{pH} 9 \sim 12$ の範囲、好ましくは $\text{pH} 10.5 \sim 11.5$ の範囲のアンモニア水に分散させた後、分離することが好ましい。この処理によってシリカ粒子の表面にマイナス電荷が与えられ、粒子が互いに反撥する状態になる。このような状態にあるシリカ粒子を用いて水熱ホットプレス処理を行うと、処理されたシリカ粒子が規則正しく配列され、本発明が目的とするオパール状物質を得ることができる。

また、水熱ホットプレス処理においてシリカ粒子相互の接合を促進して固化体の形成を助けるために、水熱ホットプレス処理に先立って原料のシリカ粒子系を予めアルカリ性にしておくことが好ましい。このために用いられるアルカリ性物質としては、水熱ホットプレス処理によって揮散しやすくシリカ固化体に残留し難いものであることが好ましく、アンモニアやアミン化合物を挙げるができる。実用的には、アンモニアを原料シリカ粒子に吸着させることがよい。

本発明の方法で用いられるシリカ粒子の含水率は、湿量基準で20～50重量%の範囲、好ましくは30～45重量%の範囲であることがよい。シリカ粒子の含水率が50重量%を超える場合には、乾燥処理により、また、含水率が20重量%未満である場合には、適宜の量の水を添加することによって、前記範囲の含水率となるように調整する。

シリカ粒子の含水率が50重量%を超える場合には、存在する水によってシリカ粒子同士の圧縮が妨げられ、一方、含水率が20重量%未満である場合には、本発明の要件である水熱ホットプレスの条件が維持できず、いずれの場合にも強固な固化体を得ることができない。

反応系から分離したシリカ粒子の乾燥処理は、温度0～400℃の範囲、好ましくは10～80℃の範囲で行うことがよい。乾燥処理は、大気圧下または減圧下で行うことができる。

次に、得られたシリカ粒子を水熱ホットプレス法で加圧・加熱して固化体を得るに際して用いられる、水熱ホットプレス処理に適した装置の実施

金型を構成する各部材は、ハステロイC、インコネル、ステンレス鋼または高炭素鋼などの耐熱性を有する材料で製作される。

第2図は、水熱ホットプレス用オートクレーブの構造の一例を示す説明図である。

オートクレーブBの主たる構成部材は、金型Aの装填室および温度測定用の熱電対挿入用溝18を有するオートクレーブ本体11、被処理材料から脱離した水分が移行する空間部12を確保するためのコーン13、コーン13を押さえてオートクレーブ本体内部の水分を保持するためのコーン押さえ用ナット14、オイルジャッキ（図示しない）などで押し込むことによりピストン3を介して金型A内の被処理材料を加圧し圧縮するための押し棒15、コーン13を貫通する押し棒15の外周面に沿ってオートクレーブ本体内部の水分が漏洩することを防ぐためのグラウンドパッキン16、グラウンドパッキング押さえ用ナット17などである。

次に、シリカ粒子を水熱ホットプレス処理する方法について述べる。

態様について、図面を参照して説明する。

第1図は、水熱ホットプレス用金型の構造の一例を示す説明図である。

金型Aは、内部型枠1、外部型枠2および一對のピストン3、3'から構成される。

内部型枠1は、円筒を縦に複数に分割した部材からなる。第1図では、3分割された部材1a、1bおよび1cからなる例を示した。

外部型枠2は、前記複数の部材を円筒状に組み立てて形成される内部型枠1に外接する耐圧性を有する円筒体である。

内部型枠1の外部型枠2に対する挿入または抜き出しを容易にするため、内部型枠1の外側面、および外部型枠2の内側面は互いにテーパーをつけて形成することが好ましい。

一對のピストン3、3'は、内部型枠1に内接する摺動自在の棒状体である。内部型枠1の内側面と内部型枠1に内挿された一對のピストン3、3'の各端面3a、3bとで形成される空間部が、処理されるシリカ粒子の充填部4となる。

前記のようにして得られたシリカ粒子を水熱ホットプレス用金型A内の充填部4に充填し、この金型Aを水熱ホットプレス用オートクレーブBの本体11内に装填する。ついで、オートクレーブBを密閉し、オートクレーブの押し棒15を、たとえば、オイルジャッキで押し込むことにより金型Aのピストン3を押し、充填部4内のシリカ粒子を10MPa(10⁶パスカル、以下同じ)以上、好ましくは50MPa以上の圧力で一軸加圧して圧縮する。

次に、圧力をこの範囲に保ったまま、オートクレーブ内の金型を加温し、金型内のシリカ粒子を温度150～350℃の範囲、好ましくは250～350℃の範囲に昇温し、所要の時間保持する。

加圧・加熱処理は、1～24時間の範囲、好ましくは3～24時間の範囲とするのがよい。加圧・加熱処理時間は、短すぎると十分な強度を有する固化体が得られず、一方、必要以上に長くしても固化体の強度はそれ程向上しない。

所要時間の加圧・加熱処理を行った後、圧力を前記範囲に保ちながら金型内の温度を常温まで下

げ、その後常圧に戻して、得られたシリカ固化体を金型から取り出すことが好ましい。この際に、温度が高い状態で加圧を解除すると固化体の発泡現象が起こるので好ましくない。

金型を加温する方法は、特に限定されない。たとえば、オートクレーブを本体ごと誘導加熱式あるいは抵抗加熱式などの電気炉内に挿入する方法や、被覆抵抗発熱体をオートクレーブ本体の外周に巻きつける方法などを用いることができる。

〔発明の効果〕

本発明の方法によれば、従来技術に比較して操作が簡便で、より短い作業工程により、シリカの焼結温度よりも大幅に低い温度領域で処理してオパール状物質を製造することができ、工業的な製法として好適である。

本発明の方法によって得られたシリカ固化体は、オパール特有の光沢を有し、また、ビッカース法で2 GPa (10⁹パスカル、以下同じ) 以上の硬度を有することから、人工オパールとして好適に用いられることが期待される。

得られた反応液を遠心分離し、分離した上澄液を除いた固形分にpH11のアンモニア水を加え、超音波をあててシリカ粒子を分散させた後、再び遠心分離した。この操作を二回繰り返した後、得られた固形分を室温で放置し、自然乾燥させた。このようにして、直径が約0.2 μmであり、含水率（湿量基準）が40重量%である非晶質球状シリカ粒子を得た。

第1図に示す構造の水熱ホットプレス用金型内の充填部（直径1.4 cm）に、上記の球状シリカ粒子約2 gをそのまま充填し、この金型を第2図に示す構造の水熱ホットプレス用オートクレーブ内に装填してオートクレーブを密閉した。

次に、オイルジャッキを用いてオートクレーブの押し棒をオートクレーブ内に押し込むことにより、金型内のシリカ粒子を220 MPaの圧力で一軸加圧し圧縮した。この圧力を保ったまま、金型を加熱して毎分10℃の速度で250℃に昇温し、6時間保持した。その後、加圧状態を保ちながら室温まで冷却し、圧力を常圧に戻して金型内の固化体

〔実施例〕

以下、本発明の方法を実施例および比較例により具体的に説明する。

実施例-1.

原料として、それぞれ試薬特級の、エタノール（含量：99.5%）、アンモニア水（NH₃含量：25%）およびオルト珪酸エチルを使用した。

非晶質の球状単分散シリカを、次のようにして得た。

内容積1ℓの三角フラスコ内に、前記のエタノール400 ml、アンモニア水47 mlおよび純水100 mlを加えて混合した。別に、内容積2ℓの三角フラスコ内に、前記のオルト珪酸エチル20 mlとエタノール500 mlとを加えて混合した。このようにして二種のエタノール溶液を調製し、両溶液の温度をそれぞれ20℃にしてから、オルト珪酸エチルのアルコール溶液にアンモニア性アルコール溶液を加え、20℃に保持した恒温槽中で1時間攪拌しながら反応させた。反応によって球状単分散シリカが生成し、反応液は白濁した。

を取り出した。

得られたシリカ固化体は、オパール状の光沢を有し、ビッカース硬度が2.3 GPa、また圧縮強度が230 MPaである強固なものであった。また、得られた固化体には、従来の一軸加圧焼結方法で生ずるような内部歪は認められなかった。

比較例-1.

実施例-1と同様にして得られた球状シリカ粒子を、水熱ホットプレス用オートクレーブのグランドパッキングを取り除いた状態で加熱したほかは実施例-1と同様に処理した。

このとき、原料シリカ粒子に含まれていた水分は外部に放出されて本発明の要件である水熱条件が維持できず、金型内のシリカ粒子の固化が充分でなく、得られた固化体のビッカース硬度と圧縮強度は低いものであった。

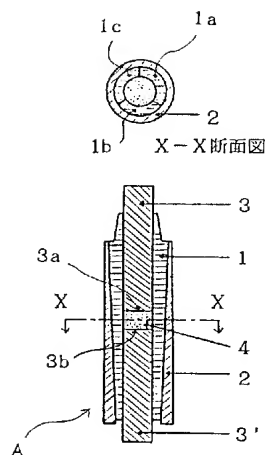
4. 図面の簡単な説明

第1図は水熱ホットプレス用金型の構造の一例を示す説明図であり、第2図は水熱ホットプレス用オートクレーブの構造の一例を示す説明図である。

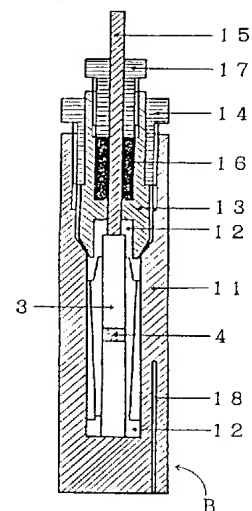
- 1…内部型枠、2…外部型枠、3,3'…ピストン、
4…シリカ粒子充填部、
11…オートクレーブ本体、12…水分移行部、
13…コーン、14…コーン押さえ用ナット、
15…押し棒、16…グランドバックリング、
17…グランドバックリング押さえ用ナット、
18…熱電対挿入用溝、

特許出願人

日東化学工業株式会社



第1図



第2図

PAT-NO: JP404021514A
**DOCUMENT-
IDENTIFIER:** JP 04021514 A
TITLE: PRODUCTION OF OPAL-
LIKE SUBSTANCE
PUBN-DATE: January 24, 1992

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
YANAGISAWA, KAZUMICHI	

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
NITTO CHEM IND CO LTD	N/A

APPL-NO: JP02125586
APPL-DATE: May 17, 1990

INT-CL (IPC): C01B033/18

US-CL-CURRENT: 501/86

ABSTRACT:

PURPOSE: To easily obtain an opal-like substance having excellent luster,

luminance, etc., in a short time by uniaxially pressing an amorphous spherical silica particle in a closed space in the presence of water and heating the particle while keeping the pressurized state.

CONSTITUTION: An amorphous hydrated spherical silica particle is produced e.g. by hydrolyzing a silicic acid ester (e.g. tetramethoxy-silane). The obtained amorphous hydrated spherical silica particles are filled in a cavity 4 of a mold A composed of an inner frame 1, an outer frame 2 and a pair of pistons 3, 3' and the mold A is put into an autoclave B for hydrothermal hot-pressing. The autoclave B is closed and the piston 3 of the mold A is pushed with a pushing rod 15 to uniaxially compress the silica particles. The silica particles are heated while keeping the compressed state to obtain an opal-like substance suitable as an artificial opal.

COPYRIGHT: (C) 1992, JPO&Japio